

PAT-NO: JP401197971A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01197971 A  
TITLE: PLATE TYPE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL  
PUBN-DATE: August 9, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NISHIKAWA, HIDEO  
ISATO, AKIHIRO  
TOMITA, NOBUYOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63019683

APPL-DATE: February 1, 1988

INT-CL (IPC): H01M008/12, H01M004/86

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent breakage and warp of thin films in baking by forming a cell with a solid electrolyte thin film, a fuel electrode thin film, an oxygen electrode thin film, an interconnector thin film, and a corrugated supporting thin film, and mixing ceramic fibers to some of these thin films.

CONSTITUTION: A unit cell 21 is formed with a stacked film 25 comprising a solid electrolyte thin film 22, an oxygen electrode thin film, and a fuel electrode thin film 24 which are arranged on both sides of the thin film 22, and a stacked film 29 comprising an interconnector thin film 26, an oxygen electrode thin film 27, and a fuel electrode thin film 28 which are arranged on

both sides of the thin film 26, and an oxidizing agent side supporting thin film 30 and a fuel side supporting thin film 31 which are sequentially inserted between stacked films 25, 29. More than one unit cells are connected in series to form a module 32, and ceramic fibers 33 are dispersed in each of the interconnector thin films, the oxidizing agent side supporting thin film 30, and the fuel side supporting thin film 31 to form the composite thin films. Breakage and warp of the thin films caused by shrinkage in baking can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-197971

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月9日

H 01 M 8/12  
4/867623-5H  
T-7623-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 平板型固体電解質燃料電池

⑯ 特 願 昭63-19683

⑰ 出 願 昭63(1988)2月1日

⑱ 発 明 者 西 川 日 出 男 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

⑲ 発 明 者 伊 里 昭 寛 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

⑳ 発 明 者 富 田 信 義 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内

㉑ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

平板型固体電解質燃料電池

## 2. 特許請求の範囲

固体電解質薄膜、燃料電極薄膜、酸素電極薄膜、インタコネクタ薄膜及び波形状支持薄膜から構成され、これら薄膜のうち少なくとも1つ以上の薄膜にセラミックス繊維を混入したことを特徴とする平板型固体電解質燃料電池。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は平板型固体電解質燃料電池に関し、電流を流すことにより水電解、CO<sub>2</sub>電解等の電解セルにも使用可能なものである。

〔従来技術と課題〕

周知の如く、固体電解質燃料電池（以下、S O F C と呼ぶ）はイットリア安定化ジルコニア（以下、Y S Z と呼ぶ）などを電解質とし、その両側に電極を設け、約1000℃に加熱した状態で燃料及び酸化剤（通常は空気）を供給すると、電気

化学反応により直接発電するもので、高効率、無公害等の特徴を有し、次世代の発電方式として期待されている。

従来、電池構造としては、円筒型 S O F C 及び平板型 S O F C が考えられている。前者の代表例としては第2図(A)、(B)に示す特開昭54-73246号（以下、従来例1と呼ぶ）及び第3図に示す特開昭57-130381号（以下、従来例2と呼ぶ）があり、現在夫々数Kw級の発電試験を行うなどの研究が進められている。一方、後者としては、第4図(A)、(B)及び第5図に示す波形状薄膜と平板状薄膜を積層した平板型 S O F C（以下、夫々従来例3、4と呼ぶ）がある。以下に、従来例4の平板型 S O F C について説明する。

第5図において、1は単位セルである。この単位セル1は、酸素電極2、固体電解質膜3、燃料電極4で構成される積層膜5と、燃料電極6、インタコネクタ膜7、酸素電極8で構成される積層膜9と、燃料と酸化剤の流路を作り出す波形の燃料側支持膜10及び酸化剤側支持膜11とから成

立ち、単セル1が複数個直列に接続したものがモジュール(集合電池)12である。なお、各構成層の膜厚は50~100  $\mu\text{m}$ 程度である。

材質的には、前記酸素電極2, 8及び酸化剤側支持膜11は高温酸化雰囲気で高い導電性を有する $\text{LaSrMnO}_3$ などの通称酸素電極材料を使用する。同様に、燃料電極4, 6は高温還元雰囲気で高い導電性を有する( $\text{NiO} + \text{YSZ}$ )などの通称燃料電極材料を使用する。また、固体電解質膜3にはイオン導電性を有する $\text{YSZ}$ などを、インタコネクタ膜7には高温酸化・還元の両雰囲気に耐える $\text{LaMgCrO}_3$ の材料を使用する。

製作方法としては、以上全ての電池構成要素はテープキャスティングと呼ばれる薄膜製造法で、焼成前のグリーンな状態で成形される。それらを用いて、積層膜5, 9は各々3種類のテープキャスティング膜を積層し、波状支持膜である燃料側支持膜10及び酸化剤側支持膜11はテープキャスティング膜を波状に成形し、これらを所定の順番で重ねた後一括焼成する。

の大型化が困難である。

(2)固体電解質膜、インタコネクタ膜、酸素電極、燃料電極の4種類の材料は各々電池構成要素としての要求に加え、線膨張率も考慮して材料を選定しているが、未焼結のグリーン状態から焼成する時には同一条件で昇温しても、材料、粒度等により、焼成に伴う収縮が開始する温度及びその収縮量が異なり、割れ、変形が生じ易くなる(材料間の線膨張率のさが $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 違っている時に $0^{\circ}\text{C}$ から $1000^{\circ}\text{C}$ まで温度を変えた時の変形量の差は $1 \times 10^{-6} \times (1000^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}) \times 1\% = 0.1\%$ に過ぎないが、焼成時の収縮量の差は10%オーダーで生じる)。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、単セルを構成する各薄膜の少なくとも1つにセラミックス繊維を混入することにより、薄膜の強度向上、薄膜の焼成時の収縮量の制御及びそれに起因する割れ、歪みの防止が可能となり、もって大型化がなしえる平板型固体電解質燃料電池を提供することを目的とする。

ところで、円筒型SOFCと平板型SOFCを比較すると、円筒型SOFCは試作が比較的容易で、現在すでになりに研究が進んでいるが、発電性能(電流密度、出力密度等)はさほど良くなく、そのため単位出力当りの製造コストも高くなることが予想される。

一方、従来例3, 4の燃料電池は薄膜のみで構成され、しかも1セルの間隔を1~2mmと小さくしているため、発電部単位面積当りの電流密度、出力密度が高く、しかも薄膜のみで構成され重量が軽い為、セル容積、重量当りの出力は従来例1, 2と比べ飛躍的に向上する。しかしながら、平板型SOFCは製作が難しく製作技術の確立が最も重要な課題である。以下、第4図、第5図の平板型SOFCの問題点について説明する。

(1)50~100  $\mu\text{m}$ のセラミック薄膜のみにより構成されているため、強度的に弱い。従って、電池に圧縮、せん断等の加重が掛った時に破損し易く、製作、装置への組込み及び運転時に厳密な取扱が必要となる。また、強度的に弱い為、電池

[課題を解決するための手段]

本発明は、固体電解質薄膜、燃料電極薄膜、酸素電極薄膜、インタコネクタ薄膜及び波形状支持薄膜から構成され、これら薄膜のうち少なくとも1つ以上の薄膜にセラミックス繊維を混入したことを要旨とする。

[作用]

本発明によれば、

①薄膜にイットリア又はカルシア安定化ジルコニアなどセラミックス繊維を複分散化することにより、高強度、高じん化が図られ、電池の強度が向上し、製作、組込み、運転等におけるハンドリングが容易となる。

②テープキャスティングされた未焼成の膜にセラミックファイバーを分散又はセラミックファイバーで作製した布に構成材料のスラリー液を含浸等によって製作した板合材料は、焼成した時の膜平面方向の収縮が小さくなる(セラミックファイバーは収縮しない為)。従って、構成膜間の焼成による収縮量が小さくなり、割れ、変形が少な

くなる。

③上記①、②により電池の大型化が可能となる。  
〔実施例〕

以下、本発明の一実施例を第1図を参照して説明する。

図中の21は単位セルである。この単位セル21は、固体電解質薄膜22、該薄膜22の両側の酸素電極薄膜23、燃料電極薄膜24で構成される積層膜25と、インタコネクタ薄膜26、該薄膜26の両側の酸素電極薄膜27、燃料電極薄膜28で構成される積層膜29と、前記積層膜25、29の間に順次挿入された波形状の燃料側支持薄膜30及び酸化剤側支持薄膜31から構成され、単セル21が複数個直列に接続したものがモジュール（集合電池）32である。ここで、前記各薄膜の材質については、例えば前記固体電解質薄膜22がイットリア安定化ジルコニア等、燃料電極薄膜22、27が $(\text{NiO} + \text{YSZ})$ 等、酸素電極薄膜が23、27が $\text{LaSrMnO}_3$ 等、インタコネクタ薄膜26が $\text{LaMgCrO}_3$ から

YSZファイバーは薄膜の長手方向にほぼ整列する。

(b) セラミックファイバー紙に分散させる場合：

YSZファイバーに少量のバインダーを加え、抄紙法でファイバー紙を成形する。ここで、ファイバーの量は、5～30容積%と目を粗くする。

次に、燃料電極等の材料、溶媒、分散剤、可塑剤等を混合・攪拌してスラリーを作り、それを上記ファイバー紙に含浸させる。

以上の方法で作製されたファイバー強化膜を波形に成形又は他の電極膜を被覆し、それらを組合わせてセル及びモジュールを組立てて抄紙し、電池を作製する。なお、その他、部分部分で焼成する方法も可能であり、また焼成後のものに積重ねて再度焼成して作製することもできる。

しかして、上記実施例に係る平板型固体電解質燃料電池は、固体電解質薄膜22、該薄膜22の両側の酸素電極薄膜23、燃料電極薄膜24で構成される積層膜25と、インタコネクタ薄膜26、

なる。特に、前記インタコネクタ薄膜26、酸化剤側支持薄膜30及び燃料側支持薄膜31は、内部に夫々セラミックスファイバー33を分散複合化した構造となっている。セラミックファイバー33としては、(イ)熱膨張率(SOFCの構成材料は最も重要なYSZの熱膨張を考慮して材料選定を行っている)、(ロ)SOFC構成材料との相互反応の有無、及び(ハ)強度等を考慮すると、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、カルシア安定化ジルコニア(CZS)などが適している。また、前記セラミックファイバー33の形状としては、該ファイバー33が厚さ約 $100\mu\text{m}$ の薄膜中に分散するので、径 $0.1\mu\text{m}$ ～数 $\mu\text{m}$ 、長さは数十 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ が望ましい。次に、セラミックスファイバーの分散方法について説明する。

(a) テープキャスト原料に分散する場合：

燃料電極等の材料、溶媒、分散剤、可塑剤等の中にYSZファイバーを入れて混合・攪拌し、テープキャストにより薄膜を成形する。その結果、

該薄膜26の両側の酸素電極薄膜27、燃料電極薄膜28で構成される積層膜29と、前記積層膜25、29の間に順次挿入された波形状の燃料側支持薄膜30及び酸化剤側支持薄膜31とから単セル21を構成するとともに、これら単セル21を複数個直列に接続してモジュール（集合電池）32を構成し、かつ前記インタコネクタ薄膜26、酸化剤側支持薄膜30及び燃料側支持薄膜31の内部に夫々セラミックスファイバー33を分散複合化した構造となっている。従って、従来と比べ、薄膜の強度を向上できるとともに、薄膜の焼成時の収縮量の制御及びそれに起因する割れ、歪の防止が可能となり、もって電池の大型化が可能となる。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く本発明によれば、単セルを構成する各薄膜の少なくとも1つにセラミックス繊維を混入することにより、薄膜の強度向上、薄膜の焼成時の収縮量の制御及びそれに起因する割れ、歪みの防止が可能となり、もって大型化がなしえ

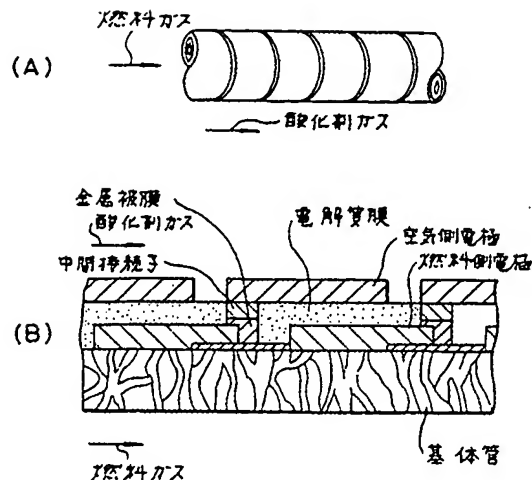
る平板型固体電解質燃料電池を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

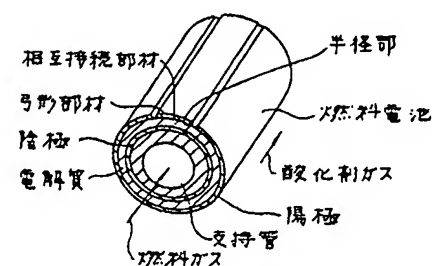
第1図は本発明の一実施例に係る平板型固体電解質燃料電池の要部の断面図、第2図(A)は従来例1に係る円筒型SOFCの斜視図、同図(B)は同図(A)の断面図、第3図は従来例2に係る円筒型SOFCの斜視図、第4図は(A)は従来例3に係る平板型SOFC電池の概略図、同図(B)は同図(A)の部分断面図、第5図は従来例4に係る平板型SOFCの断面図である。

21…単セル、22…固体電解質薄膜、23、  
27…酸素電極薄膜、24、28…燃料電極薄膜、  
25、29…積層膜、26…インタコネクタ薄膜、  
30…酸化剤側支持薄膜、31…燃料側支持薄膜、  
32…モジュール。

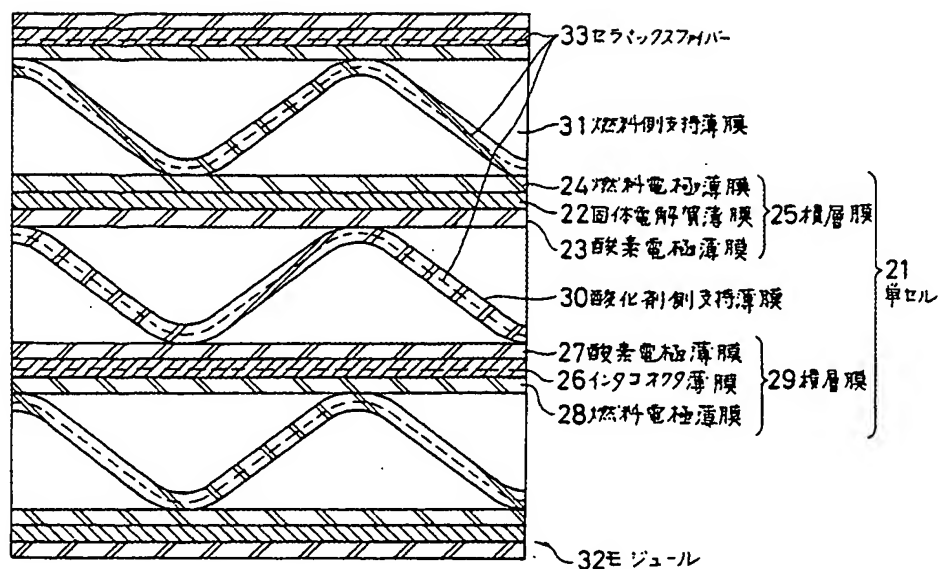
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



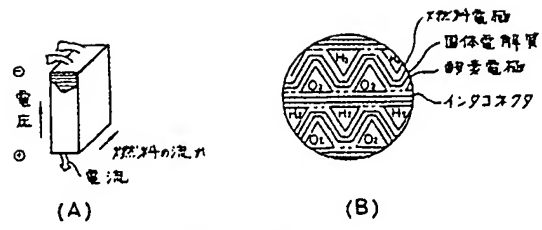
第2図



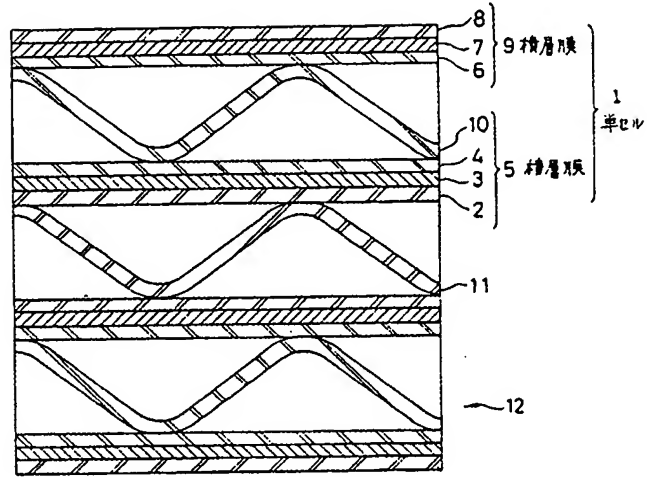
第3図



第1図



第 4 図



第 5 図